

**Japanese Publication of Patent No. 3009574**

**(Date of Patent: December 3, 1999;**

**Date of Publication: February 14, 2000)**

A. Relevance of the Above-identified Document

This document has relevance to all claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS AND ITS EFFECTS]

[0016]

... The porous water-absorbing resin of the present invention can be obtained, for example, by (i) causing a polymerization composition including a monomer to fall from a nozzle while performing spinning, (ii) initiating polymerization while the polymerization composition is falling, and (iii) completing the polymerization while the polymerization composition is being laminated at a landing point, so that the polymerization composition is integrated to form a three-dimensional mesh structure.

[0017]

That is, in the present invention, the porous structure is not formed directly from a film of water-absorbing resin, but a substantially porous

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

film-shaped sheet is produced by causing parts of fiber-shaped water-absorbing resin to adhere to one another three-dimensionally, so that the fiber-shaped water-absorbing resin is shaped into a sheet. Therefore, this sheet is advantageous in that it has a large surface area, and therefore absorbs a large amount of water at a high rate.

[0019]

In the present invention, while the monomer mixed solution is directly shaped into a fiber and is polymerized, the fiber (continuous fiber) is laminated before substantial polymerization is completed. As a result, the fiber is further polymerized at a contact point at which parts of the fiber contact one another at the time of lamination. With this method, the three steps of (A) producing raw resin from the monomer, (B) processing the resin into a fiber, and (C) processing the fiber into a nonwoven fabric can be performed in a single step. Therefore, costs are reduced because manufacturing equipment for use in the conventional steps and transportation between manufacturers are no longer required.

[0021]

In order to polymerize the fiber-shaped

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

water-absorbing resin in the present invention, it is preferable if redox polymerization or ultraviolet-ray polymerization is performed, because in these methods polymerization is initiated quickly, and controlling the polymerization is relatively easy. Alternatively, thermal polymerization may be performed by using a thermal polymerization initiator for use in intermediate/low-temperature thermal polymerization. In the thermal polymerization, it is preferable to add to the monomer a thickening agent having spinnability, because a polymerization composition having a low viscosity is inferior in spinnability, and therefore not easily shaped into a fiber.

[0026]

In order to attain thickening and spinning effects (especially the spinning effect), it is sufficient if a small amount of the thickening agent, usually not more than three parts by weight, is added to the monomer aqueous solution. It is more preferable if the molecular weight of the thickening agent is heavier. If the molecular weight is light, the spinning effect cannot be attained with a small amount. The cross-linking agent used in the present invention is not particularly limited, as long as the cross-linking agent is a monomer or an oligomer capable

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

of giving water-insolubility, for example, by causing cross-reactions so as to bond polymer chains of the water-absorbing resin. Preferably, the cross-linking agent includes (1) two or more polymerization double bonds within a molecule, so as to demonstrate a copolymerizability with the monomer, (2) two or more functional groups within a molecule, the functional groups being capable of reacting with functional groups (e.g. carboxyl groups) of the monomer during polymerization or at the time of drying after polymerization, or (3) at least one of the two functional groups within each molecule. If the water-absorbing resin is polyacrylic acid salt, the cross-linking agent is preferably a monomer or an oligomer that is to some extent soluble in a neutralizing solution for neutralizing polyacrylic acid.

[0034]

The polymerization method employed to obtain the water-absorbing resin of the present invention may be any method, as long as the method is a radical polymerization method. There is no particular limitation as to the polymerization method employed in the present invention, as long as polymerization reactions are initiated within a short period of time (within seconds) while spinning is

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

performed and the polymerization composition is falling from the nozzle, and the polymerization reactions progress to such an extent as to maintain, before the polymerization composition is laminated and integrated at the landing point, the fiber shape formed by the polymerization reactions. Therefore, in a system using a polymerization initiator, a method using ultraviolet rays or the like, a redox-type method, or a thermal-polymerization-type method may be used, and, in a system using no polymerization initiator, a method using radiation rays or electron rays may be used. Among these, the method using ultraviolet rays is preferable in terms of costs for the polymerization device, control of polymerization speed, and quick and easy responses, and the redox polymerization method is preferable in terms of costs for an additive such as an initiator, and temperature control. The low/intermediate temperature thermal polymerization method is also advantageous in terms of costs for an additive such as an initiator.

[0043]

#### EXAMPLE 1

In 100 parts by weight of a partially neutralized acrylic acid solution (monomer concentration: 45 parts by weight) 73% of which was neutralized with sodium

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

hydroxide, 0.05 part by weight of polyethyleneglycol (PEG200) diacrylate, 0.2 part by weight of polyethyleneoxide, and two parts by weight of 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropane-1-one were dissolved. The viscosity of this monomer solution measured by a B-type viscometer (20°C, rotor rotational frequency: 10) was 600cps. The monomer solution was spinnable by 1m-fall.

[0044]

While spinning is performed by causing the monomer solution to fall from the nozzle, so that the resulting fiber had a diameter of 150 $\mu$ m, the fiber was laterally irradiated for two seconds by using a high-pressure mercury lamp (80W/cm), so as to initiate polymerization. The resulting polymer in a shape of continuous fiber was laminated at the landing point, so as to obtain a porous sheet that was about 0.5mm in thickness. The porous sheet had a capacity of impact of 60g/cm<sup>2</sup>, and a porosity of 98%.

[0045]

As a result of measurement, the absorbability of the porous sheet with respect to ion-exchange water was 420g/g in 10 minutes.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3009574号

(P 3 0 0 9 5 7 4)

(45) 発行日 平成12年2月14日 (2000. 2. 14)

(24) 登録日 平成11年12月3日 (1999. 12. 3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

D04H 3/00

D04H 3/00

D

D01D 5/00

D01D 5/00

D04H 3/08

D04H 3/08

// D01F 6/16

D01F 6/16

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-292217

(22) 出願日 平成5年11月22日 (1993. 11. 22)

(65) 公開番号 特開平7-145208

(43) 公開日 平成7年6月6日 (1995. 6. 6)

審査請求日 平成9年3月26日 (1997. 3. 26)

(73) 特許権者 000002440

積水化成工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72) 発明者 林 康

奈良市西木辻町123-2-402

(72) 発明者 池田 敏喜

大津市瀬田3-25-8

(74) 代理人 100075155

弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

審査官 澤村 茂実

(56) 参考文献 特開 昭49-117769 (J P, A)

特開 平2-41451 (J P, A)

特開 平7-82630 (J P, A)

特開 平1-292180 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性吸水樹脂およびこれを用いた吸水性物品

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノマー混合物を直接繊維状に重合して得られる吸水性樹脂からなる繊維が実質的な重合が完結するまでに積層され、積層時に繊維同士が接触する接触点でも更に重合を進行させることでなされた自己接着または前記自己接着と絡合とによって網目構造に一体化されてなることを特徴とする多孔性吸水樹脂。

【請求項2】 請求項1記載の多孔性吸水樹脂を用いたことを特徴とする衛生用品用または食品用のシート状吸水性物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多孔性吸水樹脂およびこれを用いた衛生用品用または食品用のシート状吸水性物品に関する。

2

【0002】

【従来の技術およびこの発明が解決しようとする課題】

従来の吸水性樹脂は、粉末状であるため、これを用いた吸水性物品は、吸水性樹脂を何らかの保持担体を用いてシート形状に二次加工して取扱い易くしたものが殆どである。例えば、吸水性樹脂粉末をパルプと混合積層して紙オムツとして使用する吸水性シート、吸水性樹脂粉末を紙で挟持して食品の下敷に利用する所謂ドリップシートなどが知られている。

10 【0003】 一方、近時は、取扱い性を向上させる上から、シート状の吸水性樹脂または吸水性物品が種々開発され市販されている。このようなシート状の吸水性樹脂または吸水性物品は、大別すると以下のとおりである。  
(1) 粒子状の吸水性樹脂をシート状物で挟み込んでシート状にした物

(2) 吸水性繊維を不織布状に加工した物

(3) フィルム状に重合した吸水性樹脂

このうち、(1) の物が最も多く使用されているが、このものは、吸水後にシート内で容易に樹脂の移動、脱落、シートの変形（円筒化）、分解が生じやすく、またシートの切断部分から吸水性樹脂がこぼれるためにシートの自由な切断加工ができないという問題がある。これらの問題に対処するため、様々な処置が採られているが、所望の性能（吸水前後での樹脂の固定と吸水速度・量）が得られずコスト高を招いている。

【0004】これに対して、(2) の物は、自由な切断加工が可能で、かつ切断口からの樹脂の脱落を防止できるため、近年採用されつつある。(2) の代表例をあげると、以下のとおりである。

イ) 微粉末の吸水性樹脂を熱可塑性樹脂中に練り込んだ繊維を用いた不織布（特開平3-20364号公報）

ロ) 吸水性樹脂を直接繊維状に重合したものを使用した不織布（特開平3-45769号公報、同3-97948号公報）

ハ) アクリル繊維を加水分解して吸水能力を付与した吸水性繊維（特公昭52-42916号公報、同58-10508号公報、同5735286号公報）を使用した不織布

しかしながら、前記イ) の不織布は、極めて微細な（ $10\mu\text{m}$ 以下の）吸水性樹脂を熱可塑性樹脂中に練り込み、従来の紡糸法に基づき熔融紡糸して製造されるが、微粉末吸水性樹脂は取扱性が悪く（粉だち、吸湿など）、吸水後に吸水性樹脂が繊維から脱離しやすく、かつ吸水性樹脂と熱可塑性樹脂との相溶性が良くない等の問題がある。これに対して、熱可塑性樹脂との相溶性を高め、吸水後の脱落を防止するために、共重合タイプの吸水性樹脂を熱可塑性樹脂に練り込み熔融紡糸する方法が提案されているが（特開平3-93815号公報）、吸水量の低下とコストアップを招来する。また、吸水前後において、繊維形状を維持するには吸水性樹脂の熱可塑性樹脂への添加量の限界から吸水量が充分とはいえない。

【0005】一方、前記ロ) の不織布は、近年注目されているが、以下の問題があるため、その実用化は困難である。

(a) 吸水性樹脂の形状を単に繊維形状にただけである、粉末状の吸水性樹脂と同様に、パルプへの散布、混合あるいは紙、不織布等による挟持といった使用形態しか採れない。

【0006】(b) 取扱性を向上させるために不織布状に加工すると、製造工程が増加し、粉末状吸水性樹脂に比べてかなり価格的に割高になる。すなわち、工程を大別すると、以下の工程を必要とする。

I. 原料樹脂製造工程（ポリアクリレート等水溶性樹脂の製造等）

II. 繊維成形工程（水不溶化のための架橋工程）

III. 不織布製造工程（繊維間接着などの二次加工）

(c) 不織布に二次加工して利用する場合、現在の吸水性繊維は繊維自体が短繊維（ $60\text{mm}$ 以下が大半）であるため、シートからの繊維の脱落が多かったり、シートそのものの強度が不十分である。

【0007】(d) 吸水性樹脂として使用されるポリアクリル酸塩は熱接着性タイプではないため、その繊維単独では不織布等のシート化が困難であり、他の合成繊維と混紡した場合にも接着剤や熱融着繊維を用いて接着しなければならない（特開平3-45769号公報、同3-97948号公報）。また、得られたシートの吸水前後における接着点崩壊や樹脂繊維の移動・脱落の防止がまだ充分とは言えない。

【0008】(e) 不織布の製造において安価な水溶液系やエマルジョン系の接着剤が使用できないため（接着工程で吸水性樹脂が吸水して膨潤してしまうため）、製法が限定されるばかりでなく、コストアップにつながる。一方、溶剤系の接着剤は吸水性樹脂の表面に疎水性被膜をつくり、吸水を阻害する。また、溶剤系の接着剤は環境衛生上好ましくない。

【0009】(f) 不織布に加工するには機械にかける必要から吸水性樹脂としての物性の他に繊維としての物性（例えば繊維に捲縮がかかっている等）が要求されるが、両物性を両立させるのが困難である。また、前記ハ) のように、アクリル繊維を加水分解して吸水能力を付与した吸水性繊維においても、以下のような問題がある。

【0010】(I) 加水分解工程が必要であるため、コストアップとなる。

(II) 加水分解では繊維の鞘部分のみが吸水性樹脂化するために全体として吸水量が不足する。

(III) 吸水量アップのために加水分解の程度をあげると繊維の芯部分の割合が少なくなり、このタイプの吸水性繊維の大きな特徴の一つである繊維強度が落ちてしまう。

【0011】(IV) 前記ロ) の(d) および(e) と同様の問題が現れている。従って、この繊維の場合にも吸水前後でのシートの形状維持のため他の部材が不可欠である。

また、前記(3) のフィルム状に重合した吸水性樹脂には、以下の問題がある。

(a) 単位重量当りの表面積が繊維状や粉末状のものに比べて小さいので、吸水速度が遅い。

【0012】(b) 吸水絶対量増加のためにはフィルムの厚さを大きくする必要があるが、その処置によって益々吸水速度が遅くなってしまふ。

(c) シートの吸水速度が実質上向上するように多孔化する細工が極めて困難である。本発明の主たる目的は、上述の技術的課題を解決し、吸水性樹脂のみからなり、吸水速度が速く、空隙率の大きなシート形状の多孔性吸水

樹脂、これを用いた吸水性物品および多孔性吸水樹脂の製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、吸水前後において吸水性樹脂繊維の繊維間接着点崩壊が生じず、切断等の加工が容易にできる多孔性吸水樹脂、これを用いた吸水性物品および多孔性吸水樹脂の製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段および作用】本発明の多孔性吸水樹脂は、モノマー混合物を直接繊維状に重合して得られる吸水性樹脂からなる繊維が実質的な重合が完結するまでに積層され、積層時に繊維同士が接触する接触点でも更に重合を進行させることでなされた自己接着または前記自己接着と絡合とによって網目構造に一体化されてなることを特徴とする。より具体的には、本発明の多孔性吸水樹脂は、吸水樹脂からなる長繊維を前記自己接着または前記自己接着と絡合とにより一体化して3次元の網目構造を有するシート状に形成したものである。

【0015】前記吸水性樹脂としては、例えばポリアクリル酸塩系重合体の架橋物があげられる。この架橋物は、その分子中に存在するカルボキシル基の20～95モル%がアルカリ金属またはアンモニアによって中和されているのが好ましい。前記アルカリ金属としては、例えばカリウム、ナトリウム、リチウムなどがあげられる。

【0016】本発明の多孔性吸水樹脂は種々の吸水性物品に使用することができる。このような吸水性物品としては、例えばおむつ、生理用品などの衛生用品、前記した食品分野でのドリップシート、調湿シート、(融米)吸水シートなどがあげられる。かかる本発明の多孔性吸水樹脂は、例えば、モノマーを含む重合組成物をノズルから曳糸させながら落下させ、落下過程で重合反応を開始させ、落下点で積層させながら積層状態で重合を完結させて一体化し、三次元の網目構造を形成する方法によって製造することができる。

【0017】すなわち、本発明では、吸水性樹脂のフィルムを直接多孔化するのではなく、繊維状の吸水性樹脂を3次元的に相互に自己接着させてシート状に形成することにより、実質的に多孔化したフィルム状のシートを作成している。従って、このシートは表面積が大きく、そのため吸水速度、吸水量も大きいという利点がある。

【0018】また、各繊維間の接着は、通常の化学繊維を用いる不織布の製造において従来から行われている接着剤を用いる方法では吸水性樹脂の特性を損なわせることから、本発明では吸水性樹脂自身を直接接着させる方法を利用した。従って、本発明でいう自己接着とは、接着剤のような吸水性樹脂以外の成分を介することなく、吸水性樹脂同士が直接接着し、吸水後もその接着点が崩壊しないものをいう。また、絡合とは繊維同士の絡み合いにより滑りは可能であるが、自由な移動が妨げられて

いる状態を意味する。

【0019】また、本発明では、モノマー混合液を直接繊維状に成形・重合しながら、実質的な重合が完結するまでに繊維(長繊維)を積層することによって、積層時に繊維同士が接触する接触点でも更に重合を進行させる方法を採用することによって、(A)モノマーから原料樹脂を製造する工程、(B)樹脂を繊維状に加工する工程および(C)繊維を不織布に加工する工程の3工程を1工程で一挙に行うことができる。そのため、従来の各工程で必要とする製造設備及びメーカー間の輸送が不要になりコストダウンになる。

【0020】また、本発明では、重合途中の繊維状吸水性樹脂をポイント的に接触・積層させて重合を続けることにより各繊維間が直接に接着した不織布形状のものが出来る。以下、本発明の多孔性吸水樹脂およびその製造方法を詳細に説明する。本発明における吸水性樹脂としては、例えばポリアクリル酸塩系重合体、とくにその架橋物があげられる。この重合体を製造するために使用するモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸またはそれらのエステル体があげられ、これらはカルボキシル基の20～95モル%、好ましくは20～75モル%がアルカリ金属またはアンモニアによって中和されているのが好ましく、中和度がこの範囲よりも大きいと重合性が悪くなり、中和度がこの範囲よりも小さいと吸水性が悪くなる。前記アルカリ金属としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などがあげられる。また、親水性等の特性を改良するために、モノマーとしてアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等を混合して、ポリアクリル酸塩系の共重合体を製造してもよい。

【0021】本発明において、繊維状の吸水性樹脂を重合するためには、重合の立ち上がり速度が速くかつ制御が比較的容易になレドックス重合や紫外線重合を行うのが好ましい。また、中・低温熱重合に用いる熱重合開始剤を用いて熱重合を行うことも可能である。その際、粘度の低い重合組成物は曳糸性に劣り、繊維が得られにくいので、曳糸性のある増粘剤をモノマーに添加するのが好ましい。

【0022】また、吸水性樹脂の繊維同士を接着して一体化するためには、ノズル先端からの重合組成物(モノマーおよびその他の添加剤の混合液)の落下速度、重合雰囲気温度のほか、レドックス重合の場合は特にレドックスの組み合わせおよび濃度、紫外線重合の場合は紫外線ランプ強度及び開始剤濃度・種類、架橋剤量、熱重合の場合は開始剤の種類、温度管理等を調整することで重合反応速度をコントロールし、繊維間の接着度合いを調整することが必要である。

【0023】前記曳糸性増粘剤は、これを添加することによって単に増粘するのではなく、例えば内径0.35mm程度のノズル孔から重合組成物を押出したとき、5

0 cm以上の曳糸性を有するものが好ましい。曳糸性は粘性と弾性の相互作用によって現れるものであり、増粘効果の高いものが必ずしも曳糸性の高いものとは限らない場合も多い。

【0024】本発明において使用可能な曳糸性増粘剤としては、例えば非イオン性もしくは弱イオン性高分子化合物、具体的にはヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアミド、部分アニオン化ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、部分カチオン化ポリメタクリル酸エステル、部分カチオン化ポリアクリル酸エステル、ヒドロキシプロピル化グァーガム、ラムザンガム等が挙げられる。

【0025】一般に、強イオン性増粘剤は、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂の製造においてアクリル酸の中和液成分との相互作用から十分に膨潤せず、イオン性が強くなるほど必要とする曳糸効果が現れにくくなるため好ましくない。また、ホウ砂や四ホウ酸ナトリウムによって高分子間に化学結合を生じせしめることによって曳糸性を出すことも可能である。

【0026】増粘剤はモノマー水溶液に対して少量、通常、モノマー100重量部に対し3重量部以下で増粘および曳糸効果（特に曳糸効果）を示すことができる。また、使用する増粘剤の分子量は大きい方が好ましく、分子量が小さくなると少量では曳糸効果を示すことができなくなる。また、本発明において使用可能な架橋剤としては、例えば吸水性樹脂の高分子鎖間を交叉反応によって結合し、水不溶性を付与することが出来るモノマーないしはオリゴマー化合物であれば特に限定されず、好ましくは(1) 重合性二重結合を分子内に2個以上有しモノマーと共重合性を示すもの、(2) モノマーの官能基（カルボキシル基等）と重合中または重合後の乾燥時に反応し得るような官能基を分子内に2個以上有するもの、あるいは(3) 前記2者の官能基を分子内にそれぞれ少なくとも1個有するもので、吸水性樹脂がポリアクリル酸塩の場合にはポリアクリル酸を中和するための中和液に対してある程度の溶解性を示すモノマーもしくはオリゴマー化合物である。

【0027】前記重合性二重結合を有する官能基としてはアクリロイル基： $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ 、メタクリロイル基： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、アクリルアミド基： $\text{CH}_2=\text{CHCONH}-$ 、マレイン酸ジエステル基： $-\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、アリル基： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、ビニルエーテル基： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ 、ビニルチオエーテル基： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-$ 、ビニルアミノ基： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-$ などがあげられる。また、カルボキシル基と反応し得る官能基としては、例えばグリシジル基、アミノ基、ヒドロキシル基、リン酸基等があげられる。

【0028】具体的に説明すると、(メタ)アクリロイ

ル基を有する架橋剤としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアクリロイルオキシエチルホスフェート、ジメタクロイルオキシエチルホスフェートなどがあげられる。

【0029】アクリルアミド基を有する架橋剤としては、例えばN, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドなどがあげられる。アリル基を有する架橋剤としては、例えばジアリルオルソフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジエチレングリコールジアリルエーテル、テトラアリルポリメリテート、トリアリルトリメリテート、マレイン酸ジアリル、ジアリルアミン、トリアリルアミンなどがあげられる。

【0030】グリシジル基を有する化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどがあげられる。

【0031】アクリル酸と共重合可能な成分としては、例えば分子内に重合性二重結合を有し前記アクリル酸モノマーと共重合性を示すものがあげられるが、中和液に対してある程度の溶解性を示すモノマーもしくはプレポリマーであることが必要あり、例えばアクリロイル基： $\text{C}$

$\text{H}_2=\text{CHCO}-$ 、メタクリロイル基： $\text{C}$

H<sub>3</sub>) CO-, アクリルアミド基: CH<sub>2</sub>=CH-CO-NH-, アリル基: CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-, ビニルエーテル基: CH<sub>2</sub>=CH-O-, ビニルチオエーテル基: CH<sub>2</sub>=CH-S-, ビニルアミノ基: CH<sub>2</sub>=CH-NH-等の官能基を有する化合物である。

【0032】具体的には、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルエタンスルホン酸、2-アクリロイルプロパンスルホン酸、及びそれらの塩類、またそれらのアルキルまたはアルコキシエステル類、アクリルアミド、ビニルスルホン酸等が挙げられる。

【0033】架橋剤の使用量はモノマーに対して0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では架橋密度が低すぎて吸水時の吸水性樹脂が弱く、べたつきが激しかったりノリ状となる。また10重量%を超えると、架橋密度が高すぎて吸水能力が減少すると共に、非常に脆いゲル体となってしまう。

【0034】本発明における吸水性樹脂を得るために使用する重合方法は、ラジカル重合法であればいかなる方法でも採用可能であるが、本発明において利用できる重合方法は、ノズルから落下途中の曳糸状態で重合反応が短時間(秒単位)で開始され、その落下点にて積層・一体化するまでに、重合反応によって形成された繊維の形状保持が出来る程度まで重合反応を進行させることが出来るものであれば特に限定されない。従って重合開始剤を使用する系では紫外線等を照射する方法、レドックス系や熱重合系の方法、また重合開始剤を使用しない系では放射線、電子線を照射する方法を使用することが可能である。これらの中では、重合装置のコストおよび重合速度の制御や応答の迅速さと容易さの点で紫外線照射重合方法が、開始剤等の添加剤コストと温度管理の点でレドックス重合法がそれぞれ好ましい。また、低・中温熱重合方法でも開始剤等の添加剤コストの点で有利である。

【0035】重合組成物中のモノマー濃度は特に制限されないが、重合反応の制御の容易さ、収率、経済性等を考慮すれば20~80重量%の範囲にあることが好ましい。重合組成物に配合する重合開始剤としては、通常使用される紫外線重合開始剤、熱重合開始剤、レドックス重合開始剤などが特別な制限なく使用可能である。紫外線重合開始剤としては、紫外線照射によってラジカル重合に有効なラジカルを生じるもしくは生じさせるものであれば特に制限はなく、具体的にはアセトフェノン及びアセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン及びベンゾフェノン誘導体、ベンゾイン誘導体、チオキサントン誘導体、ピアセチル、アゾ化合物のうち1種もしくはそれらの混合物から選ばれる。とくに、アセトフェノン及びアセトフェノン誘導体、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノ

ン及びベンゾフェノン誘導体が好ましい。

【0036】アセトフェノン誘導体としては、例えば2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノ]などがあげられる。

【0037】ベンゾイン誘導体としては、例えばベンジルジメチルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどがあげられ、とくにベンジルジメチルケタールが好ましい。ベンゾフェノン誘導体としては、例えばアクリル化ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノンなどがあげられるが、とくにベンゾフェノンを使用するのが好ましい。

【0038】紫外線重合開始剤は、モノマーに対し0.01~5重量部、好ましくは0.05~1.0重量部で使用する。前記レドックス重合開始剤は、酸化剤と還元剤との酸化還元反応によるラジカルの発生によってラジカル重合を開始させるもので、還元剤により分解速度を調整する。具体的には、例えばハイドロパーオキサイド類として過酸化水素-鉄(II)塩、過酸化水素-亜硫酸塩などがあげられ、過硫酸塩類として過硫酸塩類-亜硫酸塩、過硫酸塩類-鉄(II)塩などがあげられる。

【0039】熱重合開始剤としては、低・中温熱重合開始剤が好ましい。ここで低・中温熱重合開始剤とは10時間半減期温度が30~100度にあるものを指す。具体的には、低・中温熱重合開始剤として、ジアシルパーオキサイド類、ケトンパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーオキシカーボネート類などがあげられる。

【0040】吸水性樹脂からなる繊維の径は0.05~5mmの範囲にあるのが好ましい。径が0.05mmに満たないとノズル加工が困難なばかりでなく、樹脂の吐出量が上がり、また重合するまでに僅かな気流の乱れで個々の繊維同士が融合し太くなって製品ロスが生じ生産性が上がらない。一方、径が5mmを超えると樹脂の吸水速度が遅くかつシート厚みが大きくなり実用的でなくなる。より好ましい径は0.05~3mmである。

【0041】本発明の多孔性吸水樹脂は、空隙率が25~99%の範囲にあるのが好ましい。空隙率が99%を超えると吸水前後でのシート強度が充分ではなく、吸水絶対量も少ないので実用的でない。一方、空隙率が25

%未満であるとシート強度は充分であるが、編み目が細かすぎるために樹脂の膨潤により編み目が詰まりゲルブロッキングを起こしてやすい。より好ましい空隙率は50~98.5%、なかんづく80~97%である。

【0042】また、本発明の多孔性吸水樹脂は、比表面積が0.1~5.5m<sup>2</sup>/gの範囲にあるのが好ましい。比表面積が0.1cm<sup>2</sup>/g未満であると吸収速度が遅く、5.5cm<sup>2</sup>/gを越えると繊維の径が細くなり、生産性の面で問題がある。好ましくは0.2~4.5cm<sup>2</sup>/gである。

【0043】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明する。

#### 実施例1

73%が水酸化ナトリウムによって中和された部分中和アクリル酸の水溶液（モノマー濃度45重量%）100重量部にポリエチレングリコール（PEG200）ジアクリレート0.05重量部、ポリエチレンオキサイド0.2重量部、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン2重量部を溶解した。このモノマー水溶液の粘度はB型粘度計で測定（20℃、ローター回転数10）したところ、600cpsであり、1m落下で曳糸可能であった。

【0044】このモノマー水溶液を繊維径150μmになるようにノズルから曳糸落下させながら、落下途中の側面より高圧水銀ランプ（80W/cm）にて2秒間照射し、重合反応を開始させた。長繊維状に曳糸した重合物を落下地点にて積層し、厚さ約0.5mmの多孔性シートを得た。得られた多孔性シートは秤量60g/cm<sup>2</sup>、空隙率98%であった。

【0045】この多孔性シートのイオン交換水に対する吸水能力を測定したところ10分間で420g/gであった。

#### 実施例2

73%が水酸化ナトリウムによって中和された部分中和アクリル酸水溶液（モノマー濃度45重量%）100重量部にポリエチレングリコール（PEG200）ジグリシジルエーテル-アクリル酸付加物0.05重量部、ポリアクリル酸エステル-アクリルアミド共重合体0.2重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2重量部を溶解した。このモノマー水溶液の粘度はB型粘度計で測定（20℃、ローター回転数10）したところ、550cpsであり、1m落下で曳糸可能であった。

【0046】このモノマー水溶液を繊維径100μmになるようにノズルから曳糸落下させながら、落下途中の側面より高圧水銀ランプにて（80W/cm）にて2秒間照射し、重合反応を開始させた。長繊維状に曳糸した重合物を落下地点にて積層して厚さ約0.5mmの多孔性シートを得た。得られた多孔性シートは秤量55g/cm<sup>2</sup>、空隙率85%であった。

【0047】この多孔性シートのイオン交換水に対する吸水能力を測定したところ10分間で230g/gであった。

#### 実施例3

57%が水酸化ナトリウムによって中和された部分中和アクリル酸水溶液（モノマー濃度50重量%）100重量部にポリエチレングリコール（PEG200）ジアクリレート0.05重量部、ポリエチレンオキサイド0.24重量部、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン2重量部を溶解した。このモノマー水溶液の粘度はB型粘度計で測定（20℃、ローター回転数10）したところ、750cpsであり、1m落下で曳糸可能であった。

【0048】このモノマー水溶液を繊維径150μmになるようにノズルから曳糸落下させながら、落下途中の側面より高圧水銀ランプ（80W/cm）にて2秒間照射し、重合反応を開始させた。長繊維状に曳糸した重合物を落下点にて積層して厚さ約0.6mmの多孔性シートを得た。得られた多孔性シートは秤量60g/cm<sup>2</sup>、空隙率94%であった。

【0049】この多孔性シートのイオン交換水に対する吸水能力を測定したところ10分間で390g/gであった。

#### 実施例4

20%が水酸化ナトリウムによって中和された部分中和アクリル酸水溶液（モノマー濃度73重量%）100重量部にポリエチレングリコール（PEG200）ジアクリレート0.05重量部、ポリエチレンオキサイド0.1重量部、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン1重量部を溶解した。このモノマー水溶液の粘度はB型粘度計で測定（20℃、ローター回転数10）したところ680cpsであり、1m落下で曳糸可能であった。

【0050】このモノマー水溶液を繊維径180μmになるようにノズルから曳糸落下させながら、落下途中の側面より高圧水銀ランプ（80W/cm）にて2秒間照射し、重合反応を開始させた。長繊維状に曳糸した重合物を落下点にて積層して厚さ約0.7mmの多孔性シートを得た。得られた多孔性シートは秤量90g/cm<sup>2</sup>、空隙率96%であった。

【0051】この多孔性シートのイオン交換水に対する吸水能力を測定したところ10分間で300g/gであった。

#### 【0052】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明では、吸水性樹脂からなる繊維同士が重合により自己接着または自己接着と絡合とにより一体化されているので、吸水により繊維が膨潤・変形してもお互いに追従することができる。そのため、接着点破壊による3次元構造が崩壊することがない。特に重合により直接接合した部分は、一



つの樹脂として完全に一体化しており、そのため異種の接着剤や接着成分による水素結合を主体とする接着と異なり、吸水により接着力が低下・剥離することなく、一体化形状が崩れることがない。

【0053】本発明では、吸水性樹脂の繊維は短繊維ではなく、連続した長繊維であるので、吸水前後で抜け落ちることがない。繊維状の吸水性樹脂が積層することによって三次元網目構造をなした多孔性のシート形状を形成しているため、シートの表面積が大きく吸水速度が速く、しかも短時間にシート内部まで液体が侵入しシート全体が均一に膨潤し、変形やゲルブロッキングを起こすことがない。また、ノズル径及び吐出量を調整することによりシート形状物の繊維径、空隙率及び目付け量の変更が容易である。

【0054】本発明では、繊維の積層体でシート状の多孔体を形成しているため、フィルムの多孔体を作成するよりも容易で空隙率の調整が容易である。不織布等の基材上に前記繊維を落下・成形することにより、容易に該基材との複合材料をつくることができる。また、ノズル間隔を変えたり、ノズルの種類を変えることでシートの幅方向に空隙率勾配のある物や繊維径が複数種あるシート形状の吸水性樹脂を作成できる。

【0055】さらに、製造上、本発明では、熱融着繊維やバインダーのような接着成分を必要としないので、コストダウンが図れ、かつ吸水に関与しない成分を含まないので実質重量や嵩を減少できる。また、モノマーから繊維同士の接着までの工程を一挙に行うので、短時間で最終製品化ができる。

フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int. Cl. <sup>7</sup>, DB名)

D04H 1/00 - 18/00

D01D 5/00

D01F 6/00 - 6/96

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**